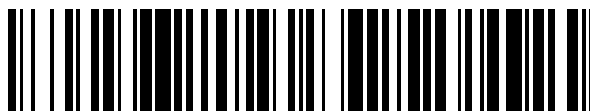


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 694**

51 Int. Cl.:

**B09C 1/00** (2006.01)

**B09C 1/02** (2006.01)

**C02F 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2011 E 11175327 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2412454**

54 Título: **Aplicación de dióxido de carbono en la remediación de suelos, sedimentos y acuíferos contaminados**

30 Prioridad:

**30.07.2010 IT MI20101441**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.02.2018**

73 Titular/es:

**SOCIETA' ITALIANA ACETILENE & DERIVATI  
S.I.A.D. S.P.A. IN ABBREVIATED FORM SIAD  
S.P.A. (100.0%)  
Via S. Bernardino, 92  
24126 Bergamo, IT**

72 Inventor/es:

**BISSOLOTTI, GIORGIO;  
PASINETTI, ELEONORA y  
PERONI, MICHELA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 655 694 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Aplicación de dióxido de carbono en la remediación de suelos, sedimentos y acuíferos contaminados

5 La invención se refiere a un procedimiento para la remediación de suelos, sedimentos y acuíferos contaminados mediante mecanismos de separación químicos y físicos, caracterizado porque se libera dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) gaseoso o líquido en el suelo.

**Antecedentes de la invención**

10 La remediación de los sitios contaminados se hace más y más importante en el campo medioambiental. Las tecnologías existentes pueden dividirse entre tecnologías *en el sitio*, *sobre el sitio* y *fuera del sitio*, según las cuales la reclamación se hace directamente en el terreno, por encima del terreno en el sitio en cuestión o por encima del terreno en otro sitio de operación.

Los sistemas de descontaminación usados pueden ser biológicos, químicos o físicos, utilizando respectivamente la actividad de degradación biológica, las propiedades de los agentes químicos reactivos y/o mecanismos de separación químicos y físicos.

15 En particular, los procedimientos químicos y físicos parecen ser aquellos usados para la separación de contaminantes a partir de matrices sólidas con el fin de ser capaces de realizar la extracción o hacerlas disponibles para la degradación química y/o biológica.

Entre los mecanismos químicos y físicos, existen tecnologías basadas en la separación de sustancias volátiles, en la desorción térmica y en la extracción/el lavado con disolventes.

20 Las tecnologías de separación se usan tanto *en el sitio* (dispersión por aire, extracción de vapor del suelo, extracción de fase doble, etc.) como *sobre el sitio/fuera del sitio*, y a menudo se combinan para una fase de adsorción de los vapores extraídos sobre carbón activado.

Los procedimientos de separación son aplicables para la extracción de sustancias volátiles y, además, generalmente, para compuestos orgánicos ligeros con baja presión de vapor. Los compuestos más pesados adsorbidos en el suelo en general no están afectados por las técnicas de extracción de separación.

25 Los procedimientos de desorción térmica y de extracción/lavado con disolventes se aplican principalmente *fuera del sitio*, usando plantas especializadas.

30 La desorción térmica se basa en el principio de inducir la volatilización y, por tanto, la desorción de compuestos orgánicos a partir del suelo mediante el uso de calor. El suelo se calienta en el combustor a temperaturas de 90 a 650°C, con valores típicamente de 420°C. Las sustancias orgánicas desorbidas se evaporan y luego se transportan a un segundo compartimiento para su retirada.

Los límites de aplicación de la desorción térmica están relacionados con el tamaño del suelo, la reutilización de suelos y a los riesgos inherentes del tratamiento.

En particular, el tratamiento térmico no es aplicable en suelos con tamaños finos tales como limo y arcilla, debido a la excesiva producción de polvo que puede causar problemas para el manejo de filtros de succión.

35 Desde el punto de vista de la reutilización del suelo tratado, el uso de temperaturas inferiores a 460°C resulta en una reducción/deterioro del suelo, lo que requiere largos periodos para recuperar la calidad para la reutilización agronómica. Para temperaturas superiores a 500°C, el suelo sufre daños irreversibles que impiden su uso agronómico y limitan su reutilización como material de relleno.

40 El tratamiento térmico tiene también componentes de riesgo significativos, y es necesario proporcionar un monitoreo preciso de los límites de explosión en las salas de desorción y postdesorción con el fin de monitorear que los contaminantes evaporados no determinen nunca el establecimiento de la condición que puede causar fuego o explosiones.

45 Debe subrayarse que la aplicación de la desorción térmica resulta ser una tecnología muy costosa que requiere, además de un elevado consumo de energía para la producción de calor, la excavación y el transporte del suelo a la planta de tratamiento, dando como resultados aumentos de coste significativos.

50 Los tratamientos de lavado de suelo se realizan *fuera del sitio*, lo que implica lavar con agua, a la que eventualmente se ha añadido reactivos químicos, para favorecer la disolución y/o la dispersión de contaminantes. Normalmente, el lavado de suelo es inefectivo y/o inviable en el caso de suelos de grano fino en los que el procedimiento de desorción es más duro y los niveles de contaminación superiores. Debe señalarse, además, que, con frecuencia, el lavado de suelo determina la producción de aguas residuales con alto contenido de contaminantes, de residuos de reactivos y, no menos importante, de material contaminado fino y disperso. Esta agua residual requiere un tratamiento adicional que puede ser particularmente significativo en términos tecnológicos y económicos, con el fin

de cumplir los límites de descarga, eliminación y/o reutilización.

5 Una alternativa al lavado de suelo, o su posible post-tratamiento, parece ser la extracción con disolvente, tal como acetato de etilo. Este tratamiento es aplicable a todos los tipos de tamaño de partículas de suelo y tiene la ventaja de llevarse a cabo a temperatura ambiente, lo que requiere un bajo consumo de energía. Un inconveniente de la tecnología es el uso de disolventes que, debido a su naturaleza, pueden ser una fuente de contaminación ambiental.

El fin de la invención es eliminar los inconvenientes de los sistemas conocidos mencionados anteriormente. Con la presente invención, se propone una aplicación alternativa y mejor que las dadas anteriormente, para obtener la desorción de contaminantes a partir de suelos, sedimentos y acuíferos, basada en el uso de dióxido de carbono.

10 A fin de entender mejor el uso de dióxido de carbono en sus diversas fases, se presenta el diagrama de estado en la Figura 1.

El punto triple de dióxido de carbono se encuentra en  $-56,6^{\circ}\text{C}$  y 5,18 bar, mientras que el punto crítico se encuentra en  $31^{\circ}\text{C}$  y 74 bar. A presión y temperatura ambiente, el dióxido de carbono (o  $\text{CO}_2$ ) es un gas incoloro e inodoro. A presión ambiente y a temperaturas inferiores a  $-78^{\circ}\text{C}$ , el dióxido de carbono se solidifica (hielo seco). A temperaturas superiores a  $-78^{\circ}\text{C}$ , el hielo seco se sublima directamente a forma gaseosa.

15 El dióxido de carbono se licúa a temperaturas inferiores a  $31^{\circ}\text{C}$  y presiones superiores a 74 bar. La presión de licuefacción varía con la temperatura ( $-20^{\circ}\text{C}/19$  bar,  $-10^{\circ}\text{C}/26$  bar,  $0^{\circ}\text{C}/34$  bar y  $10^{\circ}\text{C}/45$  bar,  $20^{\circ}\text{C}/57$  bar,  $30^{\circ}\text{C}/70$  bar). Para presiones superiores a 74 bar y temperaturas superiores a  $31^{\circ}\text{C}$ , el dióxido de carbono está en el estado de fluido supercrítico.

20 El  $\text{CO}_2$  supercrítico se usa en la industria química y alimentaria para la extracción de sustancias particulares en reactores especiales. También se realizaron estudios para la extracción de contaminantes en  $\text{CO}_2$  supercrítico para el tratamiento de residuos o de suelos. Sin embargo, estas aplicaciones requieren el uso de reactores especiales con presiones de operación superiores a 74 bar, y esto influye fuertemente en los costes de tratamiento y la cantidad de suelo o residuos que puede tratarse. El uso de  $\text{CO}_2$  supercrítico no está cubierto por la presente invención.

25 En el campo de la remediación de suelos, el contacto de  $\text{CO}_2$  con un suelo mojado puede determinar un cambio en el equilibrio físico-químico entre el agua y el suelo. En particular, en el caso del suelo contaminado en el que las sustancias exógenas se adsorben en el suelo, cambiando el equilibrio químico y físico inducido por la inyección de  $\text{CO}_2$ , puede inducir cambios en los mecanismos de interacción entre el suelo y los contaminantes.

Los mecanismos de interacción principales entre el suelo y los contaminantes son:

- 30
- solubilización;
  - reacciones ácido-base;
  - formación de complejos o quelatos;
  - reacciones redox;
  - hidrólisis;
  - adsorción;

35

  - volatilización;
  - transformación biológica y/o química.

Cada uno de estos mecanismos está gobernado por determinados parámetros, tales como temperatura, presión, pH, humedad, etc. En particular, algunos de estos mecanismos ocurren solamente en presencia de agua, mientras que otros hacen uso de la humedad del suelo.

40 El dióxido de carbono es un gas altamente soluble en agua (1,45 g/l a  $20^{\circ}\text{C}$  a presión ambiente) y, cuando se disuelve en solución acuosa, determina la formación de ácido carbónico y la posterior disociación en carbonato y bicarbonato. Debido a estas propiedades, el  $\text{CO}_2$  es un elemento que puede cambiar las características de una solución acuosa en términos de pH y salinidad. En estos términos, la inyección de  $\text{CO}_2$  puede inducir cambios en los diversos mecanismos existentes entre el suelo y los contaminantes. En particular, su acción se puede expresar:

- 45
- en equilibrio de solubilidad de sustancias, aumentando la disolución en la fase acuosa; en reacciones ácido-base, desplazando el equilibrio existente entre una sustancia ácida y su base conjugada;
  - en complejos o formación de quelatos, que soportan su formación o desegregación;
  - en reacciones de hidrólisis, promoviéndolas o catalizándolas;

50

  - en el procedimiento de adsorción, cambiando los coeficientes de partición de carbono orgánico-agua ( $K_{oc}$ ) de los contaminantes debido a la alteración de la solubilidad de los mismos;
  - en la volatilización de los contaminantes, debido al efecto de la separación mecánica y gracias a la alteración de la solubilidad y adsorción;

55

  - en transformaciones químicas y/o biológicas, promoviendo la disolución de las sustancias adsorbidas y la posterior degradación biológica y/o química. Las reacciones también se pueden favorecer por los cambios de pH inducidos.

Se enfatiza que el dióxido de carbono resulta ser un compuesto no tóxico. En estos términos, su inyección subterránea o en montones de suelo no implica la adición de contaminantes.

5 La potencia del disolvente de CO<sub>2</sub> es la mayor cuando se encuentra en fase supercrítica; sin embargo, como se muestra por experiencia, su potencia para disolver o mantener las sustancias en disolución también se probó en fase gaseosa o fase líquida. Entre las dos fases, la fase líquida tiene la potencia del disolvente mayor.

En particular, en algunos ensayos, fue posible mantener en disolución hidrocarburos de cadena lineal y también solubilizar un número de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), que son sólidos, con concentraciones de 500 ppb. Es posible que la solubilidad de estos compuestos en el CO<sub>2</sub> subcrítico sea todavía mayor.

10 Otro ensayo de laboratorio llevado a cabo sobre arena contaminada por hidrocarburos ha resaltado la capacidad del CO<sub>2</sub> para inducir la desorción de material orgánico. El ensayo se realizó en un volumen de aproximadamente 0,2 litros de arena saturada con agua, inyectando CO<sub>2</sub> gaseoso durante una 1 hora. La siguiente tabla presenta los resultados obtenidos en términos de reducción de contenido orgánico (sólidos volátiles, SV) y recuento microbiológico (recuento bacteriano total, RBT) cubierto sobre la arena después de la desorción de CO<sub>2</sub>.

*Tabla: Resultados del ensayo de tratamiento de CO<sub>2</sub> de arena contaminada por hidrocarburos*

| Muestra            | SV<br>mg/kg | RBT<br>UFC/g |
|--------------------|-------------|--------------|
| T <sub>0</sub>     | 31315       | 2,6E+07      |
| T <sub>final</sub> | 25600       | 6,8E+05      |

15 De acuerdo con los resultados de ensayo, queda clara la capacidad del CO<sub>2</sub> para eliminar el material orgánico de la superficie de la arena y mantener los compuestos en disolución. Los ensayos también han destacado el efecto del CO<sub>2</sub> sobre el recuento microbiológico total, dando como resultado una reducción de la concentración de dos órdenes de magnitud. Este efecto se considera también en el procedimiento de la invención.

20 Desde el punto de vista microbiológico, el CO<sub>2</sub> tiene principalmente una acción bacteriostática, y la reducción inicial en la actividad bacteriana puede restablecerse a tiempo. Se enfatiza que esta propiedad hace posible la combinación del sistema de tratamiento con CO<sub>2</sub> con un sistema de biorremediación posterior, por ejemplo, usando el sistema de insuflación de oxígeno divulgado en el documento EP 1914016. Los documentos US-B1-6379083, EP-A2-1029604 y US-A-5290528 divulgan un sistema de reclamación de suelos contaminados en el que el dióxido de carbono disuelto en agua se alimenta en tierra. Luego, se bombea agua desde el terreno para eliminar los  
25 contaminantes. El documento US-A1-20070144975 divulga un método para remediar el agua subterránea añadiendo un gas que contiene oxígeno por difusión en el agua subterránea. Este documento también especifica que el gas inyectado en el agua subterránea puede alternativamente ser dióxido de carbono.

**Descripción detallada de la invención**

30 1. El objeto de la invención es un procedimiento para la remediación de suelos que comprende la inyección y/o difusión de dióxido de carbono usado como disolvente para contaminantes que se transportan de esta manera en la capa superior del suelo, seguido de:

- excavación y eliminación de la capa superficial en la que se concentran todos los contaminantes;
- recuperación y reutilización de CO<sub>2</sub> mediante sistemas de control de captura y extracción mediante succión y/o presión;
- 35 - purificación del CO<sub>2</sub> extraído con el fin de eliminar partículas, humedad, fracción contaminante arrastrada y gases.

En particular, la aplicación se basa en la explotación de propiedades físicas y químicas del dióxido de carbono en la promoción de la desorción y/o disolución de los contaminantes orgánicos e/o inorgánicos a partir de las matrices de  
40 suelo y/o sedimentos.

Los mecanismos de desorción y/o disolución mediante dióxido de carbono permiten obtener:

- extracción y/o recuperación de contaminantes;
- transporte de contaminantes de capas de suelo más profundas a capas más superficiales del suelo;
- 45 - disponibilidad de los contaminantes en el suelo para procedimientos de eliminación posteriores (biológicos, químicos y/o físicos).

La invención se refiere a procedimientos de remediación *en el sitio*, *sobre el sitio* y *fuera del sitio*.

En caso de tratamiento *en el sitio*, la invención se refiere a la inyección y/o difusión de dióxido de carbono en el suelo saturado y/o no saturado. El dióxido de carbono se puede inyectar en el terreno en forma gaseosa o líquida.

En caso de tratamiento *sobre el sitio y fuera del sitio*, la invención se refiere a la inyección/difusión de dióxido de carbono en suelo excavado o sedimento dragado, recogido en montones o enviado a reactores específicos. El dióxido de carbono se puede inyectar en el suelo y sedimentos en forma gaseosa o líquida.

5 En cualquier caso, *en el sitio, sobre el sitio y fuera del sitio*, el dióxido de carbono se puede inyectar en forma pura (gaseosa o líquida), o mezclado, o de forma secuencial (primero un gas, después el otro u otros), o alternar (inyección alterna de CO<sub>2</sub> y otro(s) gas(es) con otros gases. En particular, dichos otros gases incluyen:

- gases inertes (nitrógeno, argón) o aire para promover la dilución de la corriente de CO<sub>2</sub> y permitiendo un incremento del radio de acción de la inyección o para eliminar el CO<sub>2</sub> restante y restablecer las condiciones de pH neutro del suelo;
- 10 - gas oxidante (aire, oxígeno, ozono), con el fin de combinar los procedimientos de desorción/disolución inducidos por CO<sub>2</sub> con procedimientos de oxidación (químicos y/o biológicos) inducidos por el gas oxidante;
- gases reductores (hidrógeno, metano, propano), con el fin de combinar los procedimientos de desorción/eliminación inducidos por CO<sub>2</sub> con procedimientos de reducción (química y/o biológica) inducidos por el gas reductor;
- 15 - gases nobles (helio, neón, argón, criptón, xenón, radón) para determinar el radio de influencia del sistema de inyección.

En el caso de mezclas, el CO<sub>2</sub> y otros gases se inyectan en el suelo mediante una sola línea de alimentación. En el caso de combinaciones, el CO<sub>2</sub> y otros gases se introducen con líneas de alimentación independientes. En este último caso, la inyección de CO<sub>2</sub> y otros gases puede ser simultánea o alterna.

20 Al final de la inyección de CO<sub>2</sub>, gaseoso o líquido, se puede considerar la inyección dentro del suelo de otro gas, tal como nitrógeno o aire, para promover la eliminación del CO<sub>2</sub> restante y/o restablecer el pH del terreno. Como se indica con anterioridad, la introducción de CO<sub>2</sub> reduce el pH del suelo y el agua y, por lo tanto, si se espera una fase de acabado para la eliminación de residuos de contaminantes por el sistema biológico, puede ser conveniente ajustar el pH al valor neutro para facilitar este procedimiento.

25 El CO<sub>2</sub> actúa como disolvente para los contaminantes y, por consiguiente, puede considerarse un portador que permite la extracción o el transporte de contaminantes en la capa superior del suelo. Después del transporte de contaminantes en la capa superior del suelo, la remediación del sitio se puede completar mediante excavación y eliminación de la capa superficial en la que se concentraron todos los contaminantes.

30 Se recupera y reutiliza el CO<sub>2</sub>. La recuperación incluye una etapa de captura y extracción a través de sistemas de succión y/o de control de presión. El CO<sub>2</sub> extraído se transporta a un sistema de purificación para eliminar partículas, humedad, fracción contaminante arrastrada, y la presencia de otros gases (tales como aire). Los sistemas de purificación de CO<sub>2</sub> pueden consistir en procedimientos físico-químicos o químicos, tales como filtración, adsorción, reacciones químicas y/o fotoquímicas, separación selectiva, condensación, y, en general, cualquier otro tipo de sistema de purificación.

35 En todos los casos, la aplicación de CO<sub>2</sub> implica la provisión de un sistema de dispositivos de seguridad para monitorear presiones y composiciones de gases de escape atrapados, o una atmósfera formada dentro de los pozos, pilones y/o el reactor con el fin de prevenir el establecimiento de condiciones de sobrepresión o explosión.

40 Cuando el tratamiento por CO<sub>2</sub> determinó la producción de lixiviado o, en general, efluentes líquidos, tal como puede ocurrir en el procedimiento de inyección de CO<sub>2</sub> disuelto para el tratamiento *fuera del sitio* del suelo, el procedimiento provee un compartimento de almacenamiento y posterior tratamiento/eliminación. En caso de tratamiento con lixiviado, se puede utilizar cualquier tipo de tecnología de tratamiento de aguas residuales química, química-física y/o biológica.

45 La aplicación de dióxido de carbono en suelos, sedimentos y acuíferos implica el uso de sistemas de inyección que difieren en función del estado físico en el que se inyecta el CO<sub>2</sub> y las condiciones de empleo. En las aplicaciones que se describen a continuación, el aparato con el que se encuentra disponible el CO<sub>2</sub> para la inyección o la disolución se da solo a modo de ejemplo y para completar la información. Puede utilizarse cualquier otro sistema que haga que el CO<sub>2</sub>, líquido o gaseoso, se encuentre disponible.

Se enumera a continuación la descripción general de las etapas del procedimiento, dependiendo de la aplicación. Estas se muestran también en los dibujos adjuntos.

50 a) "Almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico o gas comprimido en cilindros y/o paquetes de cilindros". El tipo de almacenamiento puede ser cualquiera de los que ahora se conocen: cilindros, paquetes de cilindros, remolque tubular, tanques de gas licuado; también se pueden usar en otros sistemas, tales como, por ejemplo, la producción de CO<sub>2</sub> a partir de efluentes gaseosos, o el uso de CO<sub>2</sub> en tuberías. En el almacenamiento de los gases, está presente el CO<sub>2</sub> para su uso y también, si se planifica, otros gases enumerados en la presente especificación.

55 b) "Fase de evaporación (en el caso de almacenamiento de gas líquido)". La fase de evaporación está diseñada para llevar CO<sub>2</sub> a una forma gaseosa y se puede realizar de cualquier manera conocida. El fluido que

proporciona calor puede ser agua, aire u otro fluido disponible *sobre el sitio* a una temperatura adecuada, o un calentador eléctrico.

c) "Reducción de la presión de gas". La reducción de la presión es casi siempre necesaria porque el CO<sub>2</sub> se almacena a una presión de > 1 bar, que se puede conseguir con un sistema de reducción de acuerdo con la técnica. La presión final del CO<sub>2</sub> es la única útil para inyectar el gas, pero se puede dar incluso una presión de 10 -20 bar superior a la presión mínima requerida, cuando también se desea tener una acción mecánica sobre el suelo.

d) "Regulación del flujo de gas suministrado". Los flujos que se pueden usar son de 0,1 a 10.000 m<sup>3</sup>/h (diez mil m<sup>3</sup>/h). También se puede usar el CO<sub>2</sub> recuperado a partir de las inyecciones previas. El flujo está destinado como Nm<sup>3</sup> (m<sup>3</sup> normal de gas), incluso cuando es suministrado mediante CO<sub>2</sub> líquido. La regulación del flujo deseado se lleva a cabo usando válvulas o controladores de flujo, ya en el mercado. La inyección se puede realizar con impulsos o en continuo.

e) "Pozo o pozos de inyección" en suelo saturado o no saturado. El número de pozos de inyección depende del tamaño de la planta, que a su vez depende de la estructura y composición del suelo, la cantidad de contaminante, el tiempo en el que desea llevar a cabo la intervención, la necesidad de dosificar un máximo de CO<sub>2</sub> en cada pozo.

f) "Sistema de inyección de CO<sub>2</sub>". El CO<sub>2</sub> se puede inyectar mediante tuberías y/o difusores/expulsores. La inyección de CO<sub>2</sub> se puede realizar directamente, es decir, a través del orificio o una serie de orificios de la tubería de entrada o se puede dispensar a través de difusores o expulsos líquido/líquido o gas/líquido, si se dosifica en agua. La liberación de CO<sub>2</sub> puede ser diferente dependiendo de que se coloque como gas único o con otros gases.

g) "Sistema de cobertura de superficie". La cobertura de superficie está diseñada para atrapar el CO<sub>2</sub> que podría migrar en la atmósfera y se puede realizar con cualquier cobertura considerada apropiada como, por ejemplo, láminas de plástico, materiales de ladrillo, asfaltos, capa de suelo impermeable, hormigón, cubierta de suelo compactada.

h) "Sistema de captura/extracción de CO<sub>2</sub>". El sistema extrae el CO<sub>2</sub> residual y las sustancias volatilizadas disueltas en él, y posiblemente otros gases presentes en el suelo. El sistema de extracción del CO<sub>2</sub> que se mantiene gaseoso, vaporizado o presente en agua, está diseñado para eliminar, junto con el mismo, los contaminantes que se pretenden disolver o eliminar del suelo. La recolección se puede llevar a cabo utilizando una serie de pozos, que tienen, ocasionalmente, el propósito de extraer la fase gaseosa, que contiene CO<sub>2</sub>, aire e impurezas, o la fase líquida, que es agua rica en CO<sub>2</sub>, aire e impurezas. La extracción se puede realizar mediante la aplicación de un vaciado para la aspiración de la fase gaseosa, o usando bombas, para la succión de la fase líquida. El número de pozos depende de su radio de influencia, a partir del sistema de recogida elegido, del tipo de suelo que se va a recuperar, de la cantidad de contaminante que se va a eliminar, de la velocidad de eliminación que se va a aplicar.

i) "Sistema de purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>". El sistema de purificación del CO<sub>2</sub> que es la eliminación de las impurezas eliminadas contenidas en el mismo, puede ser químico (oxidación con oxígeno, ozono u otros oxidantes), físico (condensación de impurezas), físico-químico (absorción/adsorción sobre sustrato) o biológico. Puede ser necesario usar una serie de fases con diferentes métodos para eliminar impurezas, ya que algunas de ellas solo pueden eliminarse a partir de un tipo de tecnología. La elección del sistema de eliminación depende de los contaminantes y su concentración. El uso de la cantidad de aire aspirado presente en el flujo de CO<sub>2</sub> puede afectar la elección de los sistemas de tratamiento.

j) "Recirculación del CO<sub>2</sub> recuperado". La recirculación del CO<sub>2</sub> recuperado se puede realizar a través de su compresión o mediante succión en un sistema Venturi o mediante la depresión del flujo principal de CO<sub>2</sub>.

k) "Línea de alimentación y dispersión de CO<sub>2</sub> disuelto". El CO<sub>2</sub> disuelto se dispersa en la acumulación del suelo contaminado mediante riego de superficie o subterráneo. La dispersión de CO<sub>2</sub> en los montones de suelo puede ser mediante inyección directa de CO<sub>2</sub>.

l) "Sistema de drenaje de lixiviado". Se debe facilitar el drenaje para la recuperación completa del agua percolada en los montones de suelo.

m) "Sistema de recogida y tratamiento/eliminación de lixiviado". La recogida y la entrega posterior para el tratamiento del lixiviado se realiza con uno de los sistemas en uso. El tratamiento se elige considerando el tipo y la concentración de contaminantes y puede ser tanto químico (oxidación con oxígeno, ozono u otros oxidantes), físico (condensación de impurezas), físico-químico (absorción/adsorción sobre el sustrato) o biológico. Puede ser necesario utilizar una serie de fases con diferentes métodos para eliminar impurezas, ya que algunas de ellas solo se pueden eliminar con un tipo de tecnología.

### **Descripción de las Figuras**

La **Figura 1** muestra el diagrama de estado del CO<sub>2</sub>.

La **Figura 2** muestra la aplicación de CO<sub>2</sub>, líquido o gaseoso, *en el sitio* (suelo saturado): los números de referencia 1 -5 designan los siguientes elementos:

- 1: *compartimento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> líquido y/o gaseoso (tanques o cilindros)*
- 2: *sistema de control de flujo de CO<sub>2</sub> (reductores de presión, reguladores de flujo)*
- 3: *sistema de inyección de CO<sub>2</sub> (difusor/eyector)*
- 4: *sistema de purificación y recogida de CO<sub>2</sub>*

- 5: sistema de reciclado de CO<sub>2</sub>
- 6: cobertura superficial
- 7: zona de tierra.

5 La **Figura 3** muestra la aplicación de CO<sub>2</sub>, líquido o gaseoso, *en el sitio* (suelo no saturado): los números de referencia 1-5 designan los siguientes elementos:

- 1: compartimento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> líquido y/o gaseoso (tanques o cilindros)
- 2: sistema de control de flujo de CO<sub>2</sub> (reductores de presión, reguladores de flujo)
- 3: sistema de inyección de CO<sub>2</sub> (difusor/eyector)
- 4: sistema de purificación y recogida de CO<sub>2</sub>
- 10 5: sistema de reciclado de CO<sub>2</sub>
- 6: cobertura superficial
- 7: nivel del terreno
- 8: suelo no saturado
- 9: nivel de agua subterránea
- 15 10: suelo saturado.

La **Figura 4** muestra la aplicación de CO<sub>2</sub>, líquido o gaseoso, *fuera del sitio y sobre el sitio*: los números de referencia 1-5 designan los siguientes elementos:

- 1: compartimento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> líquido y/o gaseoso (tanques o cilindros)
- 2: sistema de control de flujo de CO<sub>2</sub> (reductores de presión, reguladores de flujo)
- 20 3: línea de distribución de CO<sub>2</sub> en acumulación de suelo
- 4: acumulación de suelo
- 5: cobertura de suelo
- 6: sistema de purificación y recogida de CO<sub>2</sub>
- 7: reciclado de CO<sub>2</sub>
- 25 8: línea de riego (externa o interna para el montón)
- 9: línea de drenaje de lixiviado
- 10: sistema de tratamiento de lixiviado.

La **Figura 5** muestra la aplicación de CO<sub>2</sub>, líquido o gaseoso, *fuera del sitio/sobre el sitio* en un reactor presurizado: los números de referencia 1-5 designan los siguientes elementos:

- 30 1: compartimento de almacenamiento de CO<sub>2</sub> líquido
- 2: sistema de control de flujo de CO<sub>2</sub>
- 3: reactor de presión
- 4: sistema de purificación de CO<sub>2</sub>
- 5: sistema de licuefacción, o la liberación en presión, de CO<sub>2</sub> recuperado.

35 Para todos los usos propuestos, el procedimiento descrito se puede replicar un número de veces considerado suficiente, basado en el tamaño considerado apropiado, dependiendo del área que ha de ser recuperada, del radio de influencia del sistema de inyección y recolección seleccionado, del tipo de suelo que se va a recuperar, de la cantidad de contaminante que se va a eliminar, y de la velocidad de eliminación que se va a aplicar.

En todas las aplicaciones propuestas a continuación, la inyección de CO<sub>2</sub> se puede realizar:

- 40 a) en continuo;
- b) por inyección instantánea (o con un corto tiempo de duración) de un volumen conocido de CO<sub>2</sub>, gaseoso o líquido, con un flujo equivalente a de 0,1 de 10.000 Nm<sup>3</sup>/h (diez mil Nm<sup>3</sup>/h) (posiblemente usando el CO<sub>2</sub> recuperado);
- c) por impulsos;
- 45 d) alternado con otros gases.

#### **Dióxido de carbono líquido o gaseoso en el sitio**

En el caso del uso de dióxido de carbono, líquido o gaseoso, *en el sitio* aplicado al suelo saturado o no saturado, los sistemas de inyección/difusión (Figuras 2-3) comprenden:

- 50 a) almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico o gas comprimido en cilindros y/o haces de cilindros;
- b) fase de evaporación (en el caso de almacenamiento de gas líquido);
- c) reducción de la presión del gas;
- d) regulación del flujo de gas suministrado;
- e) pozos o pozos de inyección en el terreno saturado o no saturado;
- f) sistema de inyección de CO<sub>2</sub>;
- 55 g) sistema de cobertura de superficie;
- h) sistema de recogida y extracción de CO<sub>2</sub>;

- i) sistema de purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>;
- j) recirculación del CO<sub>2</sub> recuperado.

**Dióxido de carbono líquido o gaseoso sobre el sitio o fuera del sitio**

5 En el caso del uso de dióxido de carbono gaseoso *sobre el sitio* o *en el sitio* (Figura 4), los sistemas de inyección/difusión comprenden:

- a) montón de suelo contaminado para ser tratado cubierto con lona;
- b) almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico o gas comprimido en cilindros y/o haces de cilindros;
- c) compartimento de evaporación (para almacenamiento de gas líquido);
- d) reducción de la presión del gas;
- 10 e) regulación del flujo de gas suministrado;
- f) sistema de inyección de CO<sub>2</sub>;
- g) sistema de recogida y extracción de CO<sub>2</sub> restante;
- h) sistema de purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>;
- i) recirculación del CO<sub>2</sub> recuperado.

15 El tratamiento *en el sitio/fuera del sitio* también puede incluir el humedecimiento de la acumulación de suelo por un sistema de riego de superficie o subterráneo. En estos casos, el tratamiento también incluye un sistema de drenaje, recolección y tratamiento/ eliminación del lixiviado.

**Dióxido de carbono líquido o gaseoso sobre el sitio o fuera del sitio en reactor presurizado**

20 En el caso del uso de dióxido de carbono *sobre el sitio* o *fuera del sitio* (Figura 5), los sistemas de inyección/difusión comprenden:

- a) reactor presurizado que contiene suelo contaminado;
- b) almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico o almacenamiento de CO<sub>2</sub> gaseoso;
- c) regulación del flujo de CO<sub>2</sub> suministrado a válvulas equivalente a de 0,1 de 10.000 Nm<sup>3</sup>/h (posiblemente usando el CO<sub>2</sub> recuperado), el flujo se define como Nm<sup>3</sup> (m<sup>3</sup> normal del gas);
- 25 d) sistema de alimentación de CO<sub>2</sub> en el reactor;
- e) sistema de recogida/extracción a partir del reactor del CO<sub>2</sub> restante y sustancias volatilizadas;
- f) sistema de purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>;
- g) recirculación del CO<sub>2</sub> recuperado.

30 Alternativamente, se puede introducir el CO<sub>2</sub> dentro del reactor presurizado ya disuelto en agua. De esta manera el sistema también proporciona:

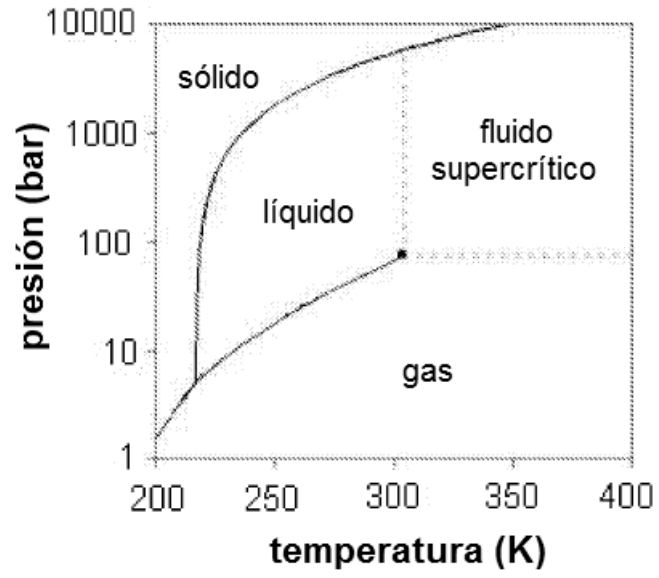
- h) línea de suministro de agua;
- reactor de disolución de CO<sub>2</sub> en agua.



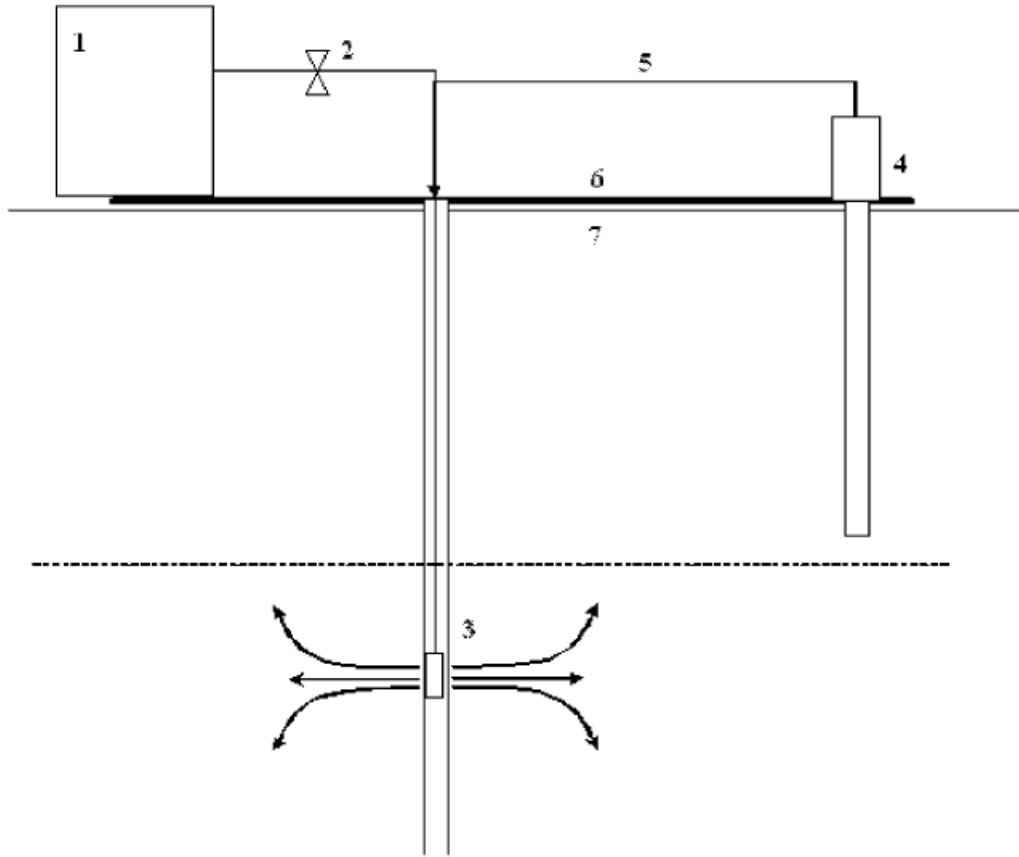
**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la remediación de suelos que comprende la inyección y/o difusión de dióxido de carbono usado como disolvente para los contaminantes que son transportados de esta manera en la capa superior del suelo, caracterizándose el procedimiento por las siguientes etapas adicionales:
  - 5       - excavación y eliminación de la capa superficial en la que se concentran todos los contaminantes;
  - recuperación y reutilización de CO<sub>2</sub> mediante sistemas de control de captura y extracción mediante succión y/o presión;
  - purificación del CO<sub>2</sub> extraído con el fin de eliminar partículas, humedad, fracción contaminante arrastrada y gases.
- 10    2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dióxido de carbono se aplica *en el sitio, sobre el sitio o fuera del sitio*, mediante inyección, de acuerdo con una de las siguientes modalidades:
  - a) en continuo;
  - b) instantánea, o con un corto tiempo de duración, de un volumen conocido de CO<sub>2</sub>, gaseoso o líquido, con un flujo equivalente a de 0,1 de 10.000 Nm<sup>3</sup>/h;
  - 15       c) por impulsos;
  - d) alternado con otros gases.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, en el que el dióxido de carbono se inyecta puro, mezclado y/o combinado con gases inertes, con gases oxidantes, con gases reductores o con mezclas de estos gases.
- 20    4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el dióxido de carbono se inyecta en el suelo *en el sitio u sobre el sitio* o fuera del sitio en acumulación o en un reactor, mezclado con otros gases a través de un solo tubo de alimentación o mediante líneas de alimentación independientes.
- 25    5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que, dependiendo del área que se va a recuperar y del radio de influencia, la inyección y la recogida de dióxido de carbono son replicadas por el número de veces calculado en función de las dimensiones consideradas apropiadas y donde los pozos de inyección están situados dentro del área contaminada, ascendente o descendente de la misma.
- 30    6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la purificación de dióxido de carbono se realiza mediante procedimientos químicos o físico-químicos de filtración, adsorción de carbono, reacciones químicas y/o foto-químicas, separación selectiva o condensación.
- 30    7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, en el caso de tratamiento *en el sitio*, aire, nitrógeno, oxígeno o mezclas de los mismos se inyectan con el fin de eliminar el dióxido de carbono restante en suelo o agua subterránea.
- 35    8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la inyección de gas se realiza con el fin de crear una condición favorable para la degradación microbiana en suelo o agua subterránea.
- 35    9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la inyección de gas se lleva a cabo para restablecer las condiciones de pH y otras características del suelo presentes antes del tratamiento con dióxido de carbono.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reutilización del dióxido de carbono implica la recompresión o relicuefacción.
- 40    11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para el tratamiento *en el sitio* basado en el uso de dióxido de carbono en forma gaseosa o licuada, que comprende:
  - almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico o gas comprimido en cilindros y/o haces de cilindros;
  - evaporación, en el caso de almacenamiento de gas líquido;
  - reducción de la presión del gas comprimidos a presiones de hasta 1-40 bar;
  - regulación del flujo de gas suministrado a valores de 0,1-10.000 m<sup>3</sup>/h;
  - inyección en pozo/pozos en suelo saturado o no saturado;
  - 45       - inyección de CO<sub>2</sub> mediante tubería y difusores/eyectores;
  - cobertura de superficie con lona, materiales de ladrillo, asfalto u otros;
  - recogida/extracción de CO<sub>2</sub> residual y sustancias volatilizadas;
  - purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>;
  - recirculación del CO<sub>2</sub> recuperado.
- 50    12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 -10 para el tratamiento *sobre el sitio /fuera del sitio* basado en el uso de dióxido de carbono en forma gaseosa o líquida, que comprende:
  - acumulación de suelo contaminado a tratar y cubierto con una lona;
  - almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico o gas comprimido en cilindros y/o haces de cilindros;

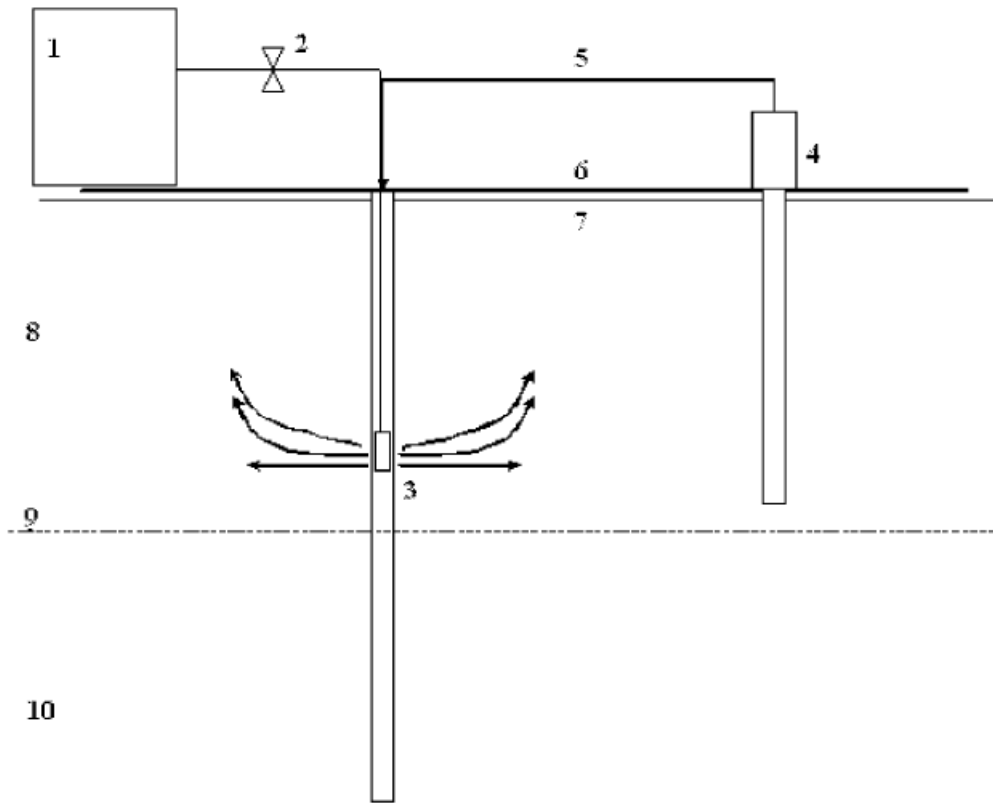
- evaporación, en el caso de almacenamiento de gas líquido;
  - reducción de la presión del gas comprimido a presiones de hasta 1-40 bar;
  - regulación de flujo de gas suministrado a valores de 0,1-10.000 m<sup>3</sup>/h;
  - inyección de CO<sub>2</sub> a través de la línea de distribución colocada en la base de la acumulación de suelo;
- 5
- recogida/extracción de CO<sub>2</sub> residual y sustancias volatilizadas;
  - purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>;
  - recirculación de CO<sub>2</sub> recuperado;
  - humidificación opcional de la acumulación de suelo mediante un sistema de riego de superficie o subterráneo, drenaje, recogida y tratamiento/eliminación del lixiviado producido.
- 10
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 para el tratamiento *sobre el sitio /fuera del sitio* basado en el uso de dióxido de carbono en forma gaseosa o líquida, que comprende:
- entrada de suelo contaminado en reactor presurizado;
  - almacenamiento de gas líquido en tanque criogénico;
  - regulación de flujo del gas suministrado a valores de 0,1-10.000 m<sup>3</sup>/h;
- 15
- suministro en el reactor de CO<sub>2</sub> gaseoso, líquido o disuelto en agua;
  - recogida/extracción de CO<sub>2</sub> residual y sustancias volatilizadas;
  - purificación y recuperación de CO<sub>2</sub>;
  - relicuefacción y recirculación de CO<sub>2</sub> recuperado.
- 20
14. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la insuflación se lleva a cabo en varios puntos ubicados aguas arriba o aguas abajo en el área afectada por la contaminación.



**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**

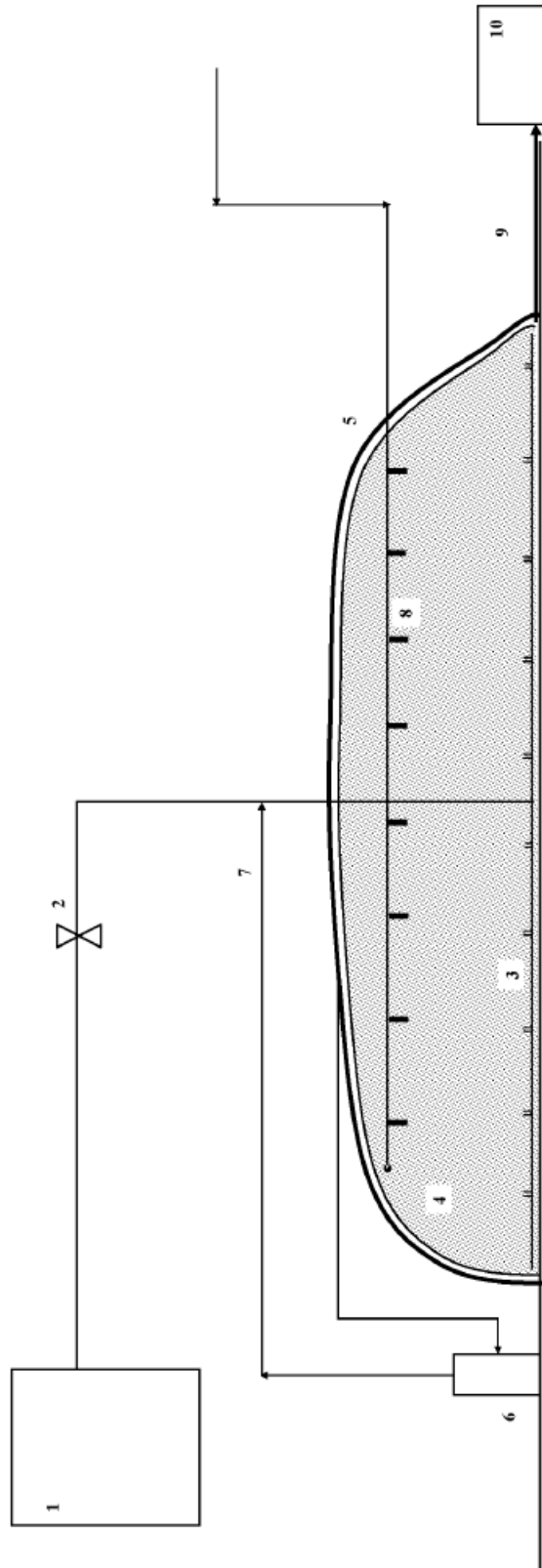
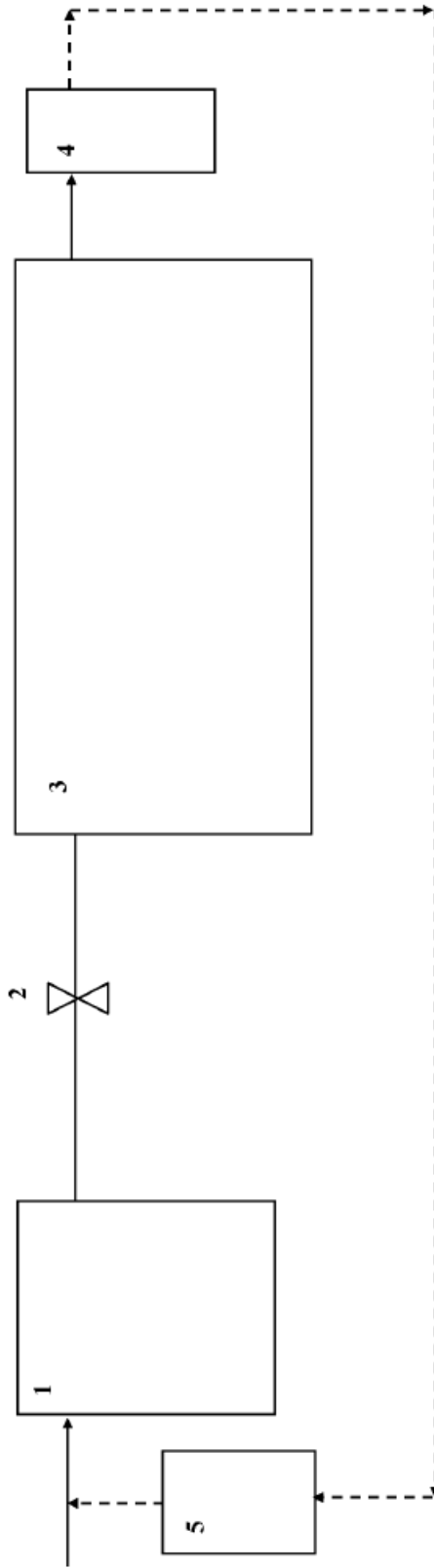


Figura 4



**Figura 5**